

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett, die Küpe rotbraun gefärbt; die daraus erhaltenen Färbungen sind von denen des Anthraflavons kaum zu unterscheiden.

0.3758 g Subst.: 0.05168 g Cl.

$C_{30}H_{14}O_4Cl_2$. Ber. Cl 13.8. Gef. Cl 13.75.

Somit ist das Diphthaloyl-anthracen aus der Literatur zu streichen.

Auch sonstige Eigenschaften der Farbstoffe, so z. B. ihre leichte und quantitative Überführbarkeit in die entsprechenden Anthrachinon-carbonsäuren sind nur durch die neuen Formeln erklärlich.

Höchst a. M.

88. Fritz Ullmann und Karl Ludwig Klingenberg: Untersuchungen über 2-Methyl-anthrachinon.

(Eingegangen am 21. Februar 1913.)

Bei den Versuchen, 2-Methylanthrachinon durch Oxydation in Anthrachinon-2-aldehyd zu verwandeln, ergab die schöne Methode von Thiele und Winter¹⁾ (Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) die günstigsten Resultate. Durch zahlreiche, systematisch durchgeführte Versuche gelang es, die anfänglichen Ausbeuten von 21 % auf 44 % der Theorie zu steigern. Das Verfahren wurde derart durchgebildet, daß es für die rasche Darstellung kleiner Mengen von 2-Anthrachinonaldehyd sich sehr gut eignet. Für die Gewinnung größerer Mengen dürfte es aber zu kostspielig sein, da infolge der geringen Löslichkeit des Methylanthrachinons in Eisessig-Essigsäureanhydrid sehr große Mengen dieser Agenzien notwendig sind, die sich nicht mehr auf einfache Weise regenerieren und gleichzeitig trennen lassen.

Bessere Ausbeuten wurden erzielt, als das Methylanthrachinon erst durch Bromierung in das ω -Dibrommethyl-2-anthrachinon verwandelt und dieses mit konzentrierter Schwefelsäure in Anthrachinon-2-aldehyd übergeführt wurde.

Diese von Oppenheim²⁾ zuerst für die Herstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid angegebene Methode, ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik³⁾ auf die Anthrachinonreihe übertragen worden. Auch die Umwandlung des Methylanthrachinons in reines ω -Dibromderivat wurde durch das amerikanische Patent Nr. 893 507 der gleichen

¹⁾ A. 311, 353 [1900].

²⁾ B. 2, 213 [1869].

³⁾ D. R.-P. 174984.

Firma zuerst bekannt. Jedoch muß nach der dort gegebenen Vorschrift die Bromierung unter Druck ausgeführt werden. Es bedurfte einer großen Anzahl systematisch durchgeführter Versuche, um die Bromierung auch unter Verwendung von offenen Gefäßen in befriedigender Weise durchzuführen. Es gelang uns schließlich, das Verfahren derart auszuarbeiten, daß die Ausbeute an reinem Anthrachinon-aldehyd 70 % der Theorie betrug.

Der 2-Anthrachinon-2-aldehyd hat die ausgesprochenen Eigenschaften eines Aldehyds. Er löst sich in Natriumbisulfid, bildet ein gelbes Oxim, ein violettrotes Hydrazon, ein gelbes Semicarbazon und ein gelbes Azin. Letzteres färbt Baumwolle aus der Küpe in gelben Tönen an.

Bei der Kondensation mit Dimethylanilin entsteht in fast quantitativer Ausbeute das 2-Anthrachinonyl-[tetramethyl-diaminodiphenyl]methan. Diese, in schönen roten Nadeln krystallisierende Leukoverbindung kann mittels Bleisuperoxyd in einen grünen Farbstoff übergeführt werden, der außerordentlich schwer in Wasser löslich, gelbstichiger als das Malachitgrün und gleichfalls lichtunecht ist.

Die Bildung der Leukoverbindung erfolgt auch, wenn man an Stelle des Anthrachinonaldehyds das ω -Dibrommethyl-anthrachinon benutzt, und die beiden Komponenten bei Gegenwart von Chlorzink auf dem Wasserbade in Reaktion bringt.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion, wenn man Dibrommethyl-anthrachinon mit Dimethyl- oder besser Diäthylanilin rasch auf höhere Temperatur erhitzt. Hierbei entsteht eine ganz andere Verbindung. Es bildet sich ein stickstofffreier gelber Küpenfarbstoff, dessen nähere Untersuchung ergab, daß er mit dem von Isler hergestellten Anthraflavon¹⁾ der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik identisch ist.

Dieser Farbstoff soll nach den Angaben dieser Firma ein Anthracenderivat sein und nachstehende Konstitution besitzen (Formel III).

Der Farbstoff wird nach dem Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik derart dargestellt, daß man 2-Methyl-anthrachinon oder dessen in der Seitenkette halogenisierte Derivate mit kondensierenden Mitteln, wie kaustischen Alkalien, alkoholischer Kali- oder Natronlauge oder Erdalkalien behandelt.

Offenbar den gleichen Farbstoff²⁾ erhalten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., beim Kochen von ω -Dibrommethyl-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzollösung.

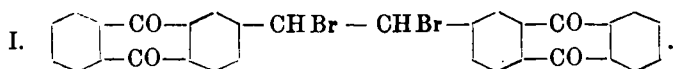
¹⁾ D. R.-P. 199756; Friedländer, IX, 794.

²⁾ Patentanmeldung F. 28692 IV/22 b »Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Anthrachinonreihe«.

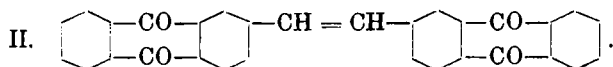
Die Höchster Farbwerke bezweifeln die von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für diesen Farbstoff angegebene Konstitution und sprechen die Vermutung aus, daß ein Stilbenderivat vorliegt. Sie begründen diese Ansicht damit, daß das Anthraflavon bei der Oxydation 2-Anthrachinoncarbonsäure liefert¹⁾ und beim Erhitzen mit Brom selbst bis 150° nur Brom¹⁾ addiert, ohne daß Bromwasserstoff abgespalten wird.

Bei der Nacharbeitung der Höchster Anmeldung zeigte sich, daß beim Aufkochen von Dibrommethyl-anthrachinon mit Naturkupfer und Nitrobenzol sofort die Farbstoffbildung eintritt. Die Ausbeute betrug 46 % der Theorie und das Produkt erwies sich als völlig identisch mit dem Anthraflavon und der von uns mittels Diäthylanilin hergestellten Substanz.

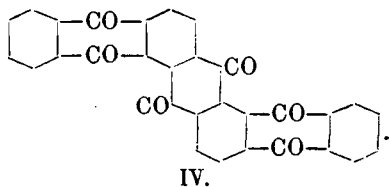
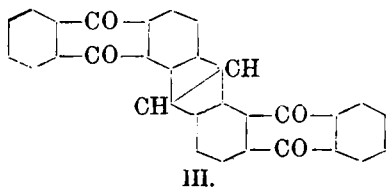
Die Oxydation mit Chromsäure bereitete anfangs Schwierigkeiten, schließlich gelang solche in Salpetersäure-Lösung. Hierbei entstand ausschließlich die 2-Anthrachinon-carbonsäure. Beim Bromieren des Farbstoffs in der Hitze in Nitrobenzollösung entwick kein Bromwasserstoff; selbst mit überschüssigem Brom entstand nur ein Dibromderivat von folgender Formel:



Wurde dieses Bromprodukt mit Diäthylanilin gekocht, so ging es in fast quantitativer Ausbeute in Anthraflavon über. Ein Zweifel an der Konstitution des Farbstoffs kann somit nach dem Gesagten nicht mehr herrschen. Ihm kann nur folgende Formel zukommen:

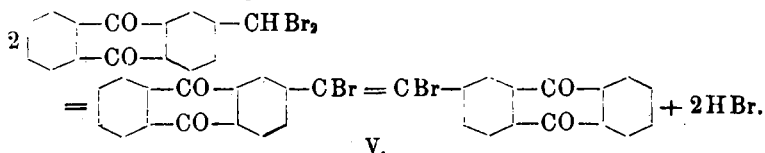


Ein Produkt von der Formel III müßte bei der Oxydation unbedingt ein Keton (Formel IV) liefern.

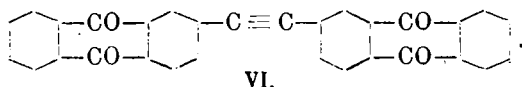


¹⁾ Die gleiche Beobachtung habe ich schon vor Erscheinen der Höchster Anmeldung gemacht. Ich wollte nämlich aus Anthraflavon durch Oxydation das Diphthaloyl-anthrachinon (Formel IV) herstellen und erhielt dabei nur 2-Anthrachinoncarbonsäure.

Interessant ist das Verhalten des Dibrommethyl-anthrachinons beim Erhitzen auf 240—250°. Hierbei entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Das zunächst flüssige Reaktionsprodukt wird unter Ausscheidung von feinen Nadeln zuerst dickflüssig und später fest. Der neu entstandene Körper ist, wie weiter unten gezeigt wird, ein Tolanderivat resp. 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid und offenbar nach folgender Gleichung entstanden:



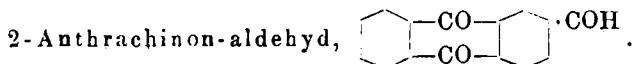
Daß diesem Produkt vorstehende Formel zukommt, geht daraus hervor, daß beim Erhitzen mit Diäthylanilin oder Alkaliphenolat das Brom aus der Verbindung entfernt wird. Es bildet sich das entsprechende Tolanderivat, das 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen,



Auch dieses Produkt färbt nach der Küpenmethode Baumwolle in gelben Tönen an. Bei der Oxydation des Farbstoffs entsteht in quantitativer Ausbeute 2-Anthrachinon-carbonsäure. Durch Bromieren wird aus dem Acetylderivat wieder leicht das Dianthrachinonyl-acetylendibromid zurückgebildet.

Experimenteller Teil.

Von den zahlreichen Versuchen, die angestellt wurden, um das Methylanthrachinon direkt zum Aldehyd zu oxydieren, gab der nachstehende die besten Resultate.



4 g Methylanthrachinon wurden in einem Gemisch von 40 ccm Essigsäure und 60 ccm Essigsäureanhydrid heiß gelöst und unter Umschütteln erkalten gelassen, wobei sich ein Teil des Methylanthrachinons in feinen Krystallen wieder abschied. Dann wurden allmählich 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, ein mechanischer Rührer eingesetzt und bei ca. 20°, unter kräftigem Rühren, innerhalb 1 Stunde eine Auflösung von 4.8 g Chromsäure in 70 ccm Essigsäure in kleinen Anteilen hinzugegeben. Das zunächst hellgelbe Reaktionsgemisch färbte sich zuerst hellgrün, wurde allmählich dunkler und

dünnflüssiger. Nach dem Hinzufügen der Chromsäure wurde noch etwa 1 Stunde gerührt und mit Eiswasser versetzt, wobei sich ein weißer Körper abschied. Dieser wurde abgesaugt, neutral gewaschen und zur Verseifung des gebildeten Diacetats mit ca. 40 ccm roher Salzsäure etwa 10 Minuten gekocht, mit viel Wasser versetzt, abgesaugt und zur Entfernung der Carbonsäure mit etwas Ammoniak und Wasser ausgekocht und im Filtrat die gebildete Carbonsäure mit Salzsäure heiß ausgefällt.

Der Rückstand wurde nunmehr in ca. 30 ccm Essigsäure gelöst, mit 2 ccm Phenylhydrazin versetzt, wobei sich das Hydrazon sofort als dicker Niederschlag in violett-roten Nadeln abschied. Es wurde warm abfiltriert und mit heißem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 2.46 g Hydrazon vom Schmp. 239—240°. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von Wasser das unveränderte Methylantrachinon (0.88 g) abgeschieden, das durch geringe Mengen Hydrazon schwach rötlich gefärbt war.

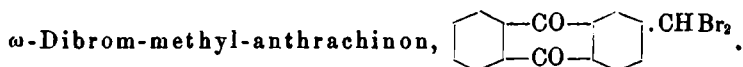
Für die Abscheidung des Aldehyds wurden 2.4 g Hydrazon mit 36 ccm Eisessig erwärmt, hierauf 36 ccm Formaldehydlösung und 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben und etwa 10 Minuten rückfließend erhitzt. Dabei färbte sich die zunächst dunkelrote Lösung hellgelb und aus der fast völlig klaren Flüssigkeit schieden sich nach dem Erkalten fast farblose Blättchen von 2-Anthrachinonaldehyd aus. Die Ausbeute betrug 1.42 g. Aus der Mutterlauge wurden noch 0.19 g Aldehyd durch Eindampfen erhalten, so daß die Gesamtausbeute 1.61 g = 92.7% der Theorie betrug.

0.1450 g Sbst : 0.4050 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₁₅H₈O₃ (236). Ber. C 76.27, H 3.39.

Gef. » 76.18, » 3.42.

Der 2-Anthrachinonaldehyd bildet nach dem Umlösen aus Eisessig schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln. Er schmilzt bei 188—189° korr. und ist in Äther und Ligroin in der Hitze, sowie im kalten Alkohol sehr schwer löslich. Heißer Alkohol löst ihn gut. Benzol, Toluol, Eisessig und Aceton lösen ziemlich schwer in der Kälte, leicht dagegen in der Hitze, mit schwach gelber Farbe. Pyridin und Anilin nehmen ihn schon in der Kälte spielend leicht auf. In Alkali ist er vollständig unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er bereits in der Kälte mit gelber Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser fällt er in weißen Flocken wieder aus. Chromsäure oxydiert den Anthrachinonaldehyd in essigsaurer Lösung leicht zur Anthrachinon-carbonsäure. Verdünnte Natriumbisulfitlösung nimmt den Aldehyd in der Hitze leicht auf.



Vorstehende Verbindung wurde zuerst von M. H. Isler¹⁾ (amerikanisches Patent 893 507 der Badischen Anilin- und Sodafabrik) durch Erhitzen von 2-Methylantrachinon mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom in geschlossenen Gefäßen unter Druck auf 170° dargestellt. O. Fischer²⁾ wandte das gleiche Verfahren bei einer Temperatur von 130–140° an und erwähnt in seiner Arbeit ausdrücklich, daß er zur Reinigung sein Rohprodukt mehrere Male aus Benzol oder Essigäther umkrystallisieren mußte.

Bei unseren Versuchen war das Hauptaugenmerk in erster Linie darauf gerichtet, das unangenehme Arbeiten im geschlossenen Rohr zu umgehen und die Bromierung im offenen Gefäß vorzunehmen.

Zur Bromierung diente ein mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehener Kolben. Das Brom wurde aus einem kleinen Tropftrichter, der von oben lose in das Kühlrohr eingeführt war, zutropfen gelassen. Die entweichende Bromwasserstoffsäure wurde mittels eines weiten Glasrohres durch Saugluft abgesogen und von Wasser absorbiert. Der Bromierungskolben wird zweckmäßig leer gewogen, damit man an der Gewichtszunahme die fortschreitende Bromierung verfolgen kann.

Es kam uns des weiteren darauf an, ein an ω -Dibrommethyl-anthrachinon möglichst reiches Bromierungsprodukt zu erhalten. Es wurde deswegen zunächst auf die Reindarstellung des ω -Dibrommethyl-anthrachinons durch Krystallisation verzichtet und eine Wertbestimmung des Rohproduktes ausgeführt. Hierzu wurde eine gewogene Menge mit konzentrierter Schwefelsäure verseift und dann der gebildete Aldehyd als Hydrazon abgeschieden und gewogen.

Aus den zahlreichen Versuchen (ca. 20) ging hervor, daß die Bromierung des Methylantrachinons bei 140–150° sehr schlecht geht. Bei erhöhter Temperatur, wobei auch eine Verflüssigung der Masse stattfindet, stieg die Ausbeute bis auf ca. 60%, jedoch war infolge der hohen hierzu nötigen Reaktionstemperatur von ca. 210° das erhaltene Hydrazon unrein und immer bromhaltig.

Aus diesem Grunde gingen wir dazu über, die Bromierung in einem Lösungsmittel vorzunehmen. Es wurde zunächst Tetrachloräthan, dann *m*-Chlornitrobenzol geprüft, wobei ein sehr reines Produkt erhalten wurde und die Ausbeuten stiegen auch auf 77% der Theorie. Es machte jedoch Schwierigkeiten, das *m*-Chlornitrobenzol quantitativ aus dem Bromierungsprodukt zu entfernen, wozu ein mehrmaliges Auskochen mit Alkohol unumgänglich nötig war. Deshalb gingen wir schließlich zum Nitrobenzol als Lösungsmittel über und erzielten damit sehr gute Resultate.

Die nachstehenden Angaben sind genau inne zu halten, da jede Abweichung eine Verringerung der Ausbeute zur Folge hat. Besonders

¹⁾ J. pr. [2] 80, 287 [1909]. ²⁾ J. pr. [2] 79, 561 [1909].

ist auf genaues Einhalten der angegebenen Temperatur und auf möglichst langsames Bromieren Rücksicht zu nehmen.

17.75 g aus Alkohol umkrystallisiertes Methylanthrachinon wurden in 17.75 g Nitrobenzol bei 145° gelöst und dann zu dieser Lösung allmählich 38.4 g = 12.4 ccm ($1\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge) Brom zutropfen gelassen. Die Temperatur des Ölbad es war anfangs 145—150°, zum Schluß der Reaktion wurde auf 160° erhöht. Die Bromierung dauerte 7 Stunden. Nachdem etwa $\frac{3}{4}$ der Brommenge zugeflossen war, begannen sich Krystalle des Dibromids am Boden des Gefäßes abzusetzen, die schließlich, gegen Ende, die ganze Lösung breiartig erfüllten. Es ist zu empfehlen, das Brom möglichst langsam zutropfen zu lassen und die Masse öfters umzuschütteln, da es sich zeigte, daß man um so größere Blättchen von Dibromid bekommt, je langsamer die Reaktion vor sich geht. Wird das Brom zu schnell zufließen gelassen, so bildet sich leicht Tribromid.

Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Alkohol verrieben, abgesaugt und nochmals mit Alkohol ausgekocht. Es wurden auf diese Weise 27.77 g = 91.5% der Theorie an Dibrom-methyl-anthrachinon erhalten vom Schmp. 208—218°.

Das auf diese Weise hergestellte Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol rein und bildet dann dünne Blättchen, die bei 228—229° korr. schmelzen. (Fischer gibt 219—220° an.) Für alle Reaktionen wurde aber das Rohprodukt benutzt.

0.1477 g Sbst.: 0.1460 g AgBr.

$C_{15}H_8O_2Br_2$ (380). Ber. Br 42.11. Gef. Br 42.06.

Das Dibrommethyl-anthrachinon ist in Äther und Ligroin unlöslich, in heißem Alkohol und Aceton spurenweise löslich. Benzol, Toluol und Eisessig lösen gut in der Wärme, der Reihenfolge nach leichter, mit schwach gelber Farbe. Heißes Nitrobenzol, Anilin und Pyridin nehmen den Körper sehr leicht auf.

Für die Umwandlung des Dibrommethyl-anthrachinons in Anthrachinon-aldehyd wurde im wesentlichen nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 174984 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gearbeitet.

27.77 g rohes Dibromid wurden mit 278 g konzentrierter Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf 125—130° erwärmt. Aus der orangegelben Lösung entwich unter Aufschäumen Bromwasserstoff, der durch einen schwachen Luftstrom fortgeführt und von Wasser absorbiert wurde. Es ist zweckmäßig, die Reaktionsmasse öfters umzuschütteln oder bei Verarbeitung größerer Mengen einen Rührer einzusetzen. Nach Ablauf von 3 Stunden war die Reaktion beendet; zur erkalteten schwefelsauren Lösung wurde Eis hinzugegeben, der gebildete Aldehyd abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Der noch feuchte Rückstand wurde dann zur Entfernung der gebildeten Car-

bonsäure mit Wasser und etwas Ammoniak aufgekocht, wieder abgesaugt und im Filtrat die Anthrachinoncarbonsäure (3 g) mit Salzsäure ausgefällt. Der von der Carbonsäure befreite Rohaldehyd wurde noch feucht in der Siedehitze wiederholt (6–8-mal) mit verdünnter Bisulfidlösung extrahiert, bis eine gezogene filtrierte Probe beim Ansäuern und Aufkochen klar blieb. Im ganzen wurden etwa 50 ccm techn. Natriumbisulfid-Lösung und 300 ccm Wasser gebraucht und fast der ganze Rohaldehyd löste sich hierbei auf. Zu dieser Lösung wurde jetzt in der Siedehitze rohe Salzsäure hinzugefügt, wobei sich der Aldehyd in verfilzten Nadeln ausschied. Aus 17.7 g Methylanthrachinon wurden 13.2 g Anthrachinonaldehyd erhalten, das sind 70 % der Theorie.

Der so gewonnene sehr reine Aldehyd schmilzt bei 185–186° und ist in seinen Eigenschaften völlig identisch mit dem nach dem Chromsäureverfahren erhaltenen Produkt.

Das Hydrazon, dessen Herstellung bereits erwähnt wurde, bildet, aus Eisessig umkristallisiert, rotviolette, bei 242° korr. schmelzende Nadeln. Ligroin, Äther und Alkohol lösen in der Siedehitze sehr schwer, Benzol, Toluol und Eisessig sehr wenig in der Kälte, leicht dagegen in der Hitze mit oranger Farbe. Nitrobenzol, Pyridin und Anilin nehmen das Hydrazon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit gelbgrüner Farbe und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Hydrazon in roten Flocken wieder aus. Wird aber die schwefelsaure Lösung erhitzt, so findet ein Farbumschlag nach gelbrot statt, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd ab. Mit Natronlauge und Hydrosulfid entsteht eine rote Küpe, aus der Baumwolle in weinroten Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen schwach violettrot werden.

0.1638 g Sbst.: 0.4640 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 763 mm).

C₂₁H₁₁O₂N₂ (326). Ber. C 77.30, H 4.29, N 8.59.

Gef. » 77.26, » 4.28, » 8.67.

Das Oxim wurde in essigsaurer Lösung hergestellt. Es bildet strohgelbe, verfilzte, bei 238–239° schmelzende Nadeln. Es ist unlöslich in Äther und Ligroin, wird sehr schwer von Benzol und Alkohol, gut in Eisessig in der Siedehitze mit gelber Farbe aufgenommen. Die orange Lösung in alkoholischem Kali bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar.

0.2238 g Subst.: 10.4 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₅H₉O₃N (251). Ber. N 5.57. Gef. N 5.43.

Versetzt man eine heiße Lösung von 1 g 2-Anthrachinonaldehyd in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1.5 g Natriumacetat in 6 ccm 50-prozentiger Essigsäure, so scheidet sich sofort das Semicarbazid als voluminöser, gelber Niederschlag ab, der aus verfilzten kleinen Nadelchen besteht. Es wurde nach dem Filtrieren mit heißem Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert. (1.1 g = 88.9 % der Theorie.)

0.2094 g Sbst.: 0.5080 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₃N₃ (293). Ber. C 65.53, H 3.76.

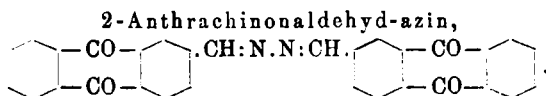
Gef. » 65.51, » 3.92.

Das Semicarbazid schmilzt bei 397° korr. und ist in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Ligroin nicht löslich. Heißer Eisessig und Pyridin lösen es sehr schwer mit schwach gelber Farbe. In kaltem Nitrobenzol und Anilin ist der Körper schwer löslich, leicht dagegen in der Hitze. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlich gelb.

Die Bisulfitverbindung bildet fast farblose Kryställchen, die sehr schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und gut in siedendem Alkohol löslich sind.

0.1559 g Sbst.: 0.0325 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NaHSO}_3$ (340). Ber. Na 6.77. Gef. Na 6.75.



Das Azin schied sich auf Zusatz von Hydrazinhydrat zu einer heißen, essigsauren Lösung von Anthrachinonaldehyd als gelber, voluminöser Niederschlag aus. Durch Umlösen aus Nitrobenzol wurden hellgelbe, verfilzte, bei 410° schmelzende Nadeln erhalten.

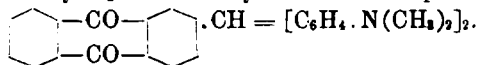
0.1833 g Sbst.: 9.3 ccm N (18.7°, 756 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (468). Ber. N 5.98. Gef. N 5.93.

Das Azin ist in Benzol, Alkohol, Äther, Pyridin, Eisessig, Aceton nicht löslich. In heißem Nitrobenzol löst es sich schwer mit gelber Farbe und krystallisiert beim Erkalten völlig wieder aus. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

Aus der Küpe wird Baumwolle in schmutzig-blaugrünen Tönen angefärbt, die an der Luft in ein schwaches Gelb übergehen.

2-Anthrachinonyl-[tetramethyl-diamino-diphenyl]-methan,



In einem kleinen Kolben wurden 2.4 g Anthrachinonaldehyd in 10 ccm Dimethylanilin heiß gelöst und erkalten gelassen, wobei der Aldehyd in feinen Nadeln teilweise wieder auskrystallisierte. Dann wurden 3 g pulverisiertes, geschmolzenes Chlorzink hinzugefügt und der Kolben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich zuerst der Aldehyd auf und alsbald schied sich das Kondensationsprodukt in roten Krystallen ab, welche die Masse breiartig erfüllten. Nach ca. 2 Stunden wurde die Masse mit Alkohol versetzt, erwärmt und heiß filtriert. Es hinterblieben 4.22 g, das sind 90 % der Theorie, vom Schmp. 235—237°.

Für die Analyse wurden 1.5 g in wenig heißem Benzol gelöst und mit Alkohol versetzt. Aus der rotgelben Lösung krystallisierten im Verlauf von 2 Stunden schöne rote Nadeln aus, die bei 240—241° (korr.) schmolzen.

0.1727 g Sbst.: 0.5115 g CO₂, 0.0967 g H₂O. — 0.1948 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 751 mm).

C₃₁H₂₈O₂N₂ (460). Ber. C 80.87, H 6.08, N 6.09.

Gef. » 80.77, » 6.22, » 6.04.

Das 2-Anthrachinonyl-[tetramethyl-diamino-diphenyl]-methan ist in Alkohol, Äther und Ligroin nicht löslich. Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig und Anilin lösen mit gelbroter Farbe besonders leicht in der Wärme. In Nitrobenzol ist es schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. Pyridin nimmt es schon in der Kälte spielend leicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Versetzen mit Wasser wird die Lösung hellgelb und bleibt klar.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man statt des 2-Anthrachinaldehyds das ω -Dibrommethyl-anthrachinon verwendet und sonst ganz analog verfährt. Die Ausbeute beträgt jedoch nur 58.6% der Theorie.

Aus 5 g ω -Dibrommethyl-anthrachinon, 25 ccm Dimethylanilin und 7.5 g Zinkchlorid wurde nach 5-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad 3.6 g Kondensations-Produkt erhalten.

0.2017 g Sbst.: 10.5 ccm N (18.5°, 794 mm).

C₃₁H₂₈O₂N₂ (460). Ber. N 6.09. Gef. N 6.06.

Es erwies sich als völlig identisch mit der aus dem Anthrachinon-aldehyd erhaltenen Leukoverbindung.

2.2-Dianthrachinonyl-äthylen (Anthraflavon) (Formel II).

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, entsteht diese Verbindung sowohl durch Einwirkung von Naturkupfer C auf ω -Dibrommethyl-anthrachinon, als auch durch Erhitzen des Bromderivates mit Diäthylanilin. Die Ausbeute an Anthraflavon nach dem ersten Verfahren ist etwas besser, jedoch liefert die zweite Methode in kürzerer Zeit völlig reinen Farbstoff.

a) Mittels Naturkupfer C. 3.8 g ω -Dibrommethyl-anthrachinon wurden mit 30 ccm Nitrobenzol und 2 g Naturkupfer C erhitzt. Nach dem Aufkochen wurde die gelbe Lösung plötzlich dickflüssig, unter Ausscheidung von gelben verfilzten Nadeln des Farbstoffs. Die Reaktion wurde unterbrochen, der Farbstoff abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Dann wurde er zur Entfernung des Kupfers entweder mit verdünnter Salpetersäure erwärmt oder mit Ammoniak und Ammoniumchloridlösung längere Zeit verrührt, wieder abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet (1.02 g = 46% d. Th.). Der erhaltene Farbstoff bestand aus gelben langen Nadeln, die bei 430° noch nicht schmelzen.

b) Mittels Diäthylanilin. 4 g ω -Dibrommethyl-anthrachinon wurden mit 8 g Diäthylanilin schwach erwärmt; nach erfolgter Lösung wurde die braungelbe Flüssigkeit rasch zum Sieden erhitzt und die Flamme dann sofort

entfernt. Unter heftiger Reaktion schieden sich gelbe verfilzte Nadeln des Farbstoffes aus, welche die Masse breiartig erfüllten. Nach dem Verdünnen mit Eisessig wurde der Farbstoff abgesaugt, nochmals mit Eisessig ausgekocht und mit heißem Alkohol gewaschen (0.95 g = 41.3% d. Th.).

0.1178 g Sbst.: 0.8521 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₃₀H₁₆O₄ (440). Ber. C 81.82, H 3.64.

Gef. » 81.52, » 3.64.

Die nach beiden Methoden hergestellten Produkte sind völlig identisch.

Zur Analyse wurde ein Teil des mittels Kupfer hergestellten Produktes aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1687 g Sbst.: 0.5061 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

C₃₀H₁₆O₄ (440). Ber. C 81.82, H 3.64.

Gef. » 81.81, » 3.83.

Der Farbstoff ist in allen niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Pyridin, Eisessig und Aceton unlöslich. Heißes Xylol löst außerordentlich schwer mit gelber Farbe. In kaltem Anilin und Nitrobenzol ist er unlöslich, und auch sehr schwer löslich in der Hitze mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn leicht mit rotvioletter Farbe auf, die sich beim Erhitzen nicht ändert. Beim Versetzen mit Wasser fallen intensiv gelb gefärbte Flocken aus.

Mit Hydrosulfit und Natronlauge gibt der Körper eine rote Küpe, aus der Baumwolle in rotbraunen Tönen angefärbt wird; beim Verhängen an der Luft, schlägt die Färbung in ein intensives Gelb um. Das Produkt erwies sich als völlig identisch mit dem Anthraflavon der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Durch Kochen mit Natriumbichromat und Salpetersäure unter Rückfluß geht das Anthraflavon in die 2-Anthrachinon-carbonsäure über. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wurde durch Lösen in Ammoniak von Spuren von Anthraflavon getrennt und mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt. Die rohe Säure schmolz bei 283°. Durch Umlösen aus Eisessig wurden schöne, bei 285° schmelzende Nadeln erhalten, die sich als völlig identisch erwiesen mit der von Limpricht und Wigand¹⁾ aus Benzophenon-dicarbonsäure dargestellten Substanz.

0.1699 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

C₁₅H₈O₄ (252). Ber. C 71.43, H 3.17.

Gef. » 71.27, » 3.45.

¹⁾ A. 311, 182.

symm. 2.2'-Dianthrachinonyl-äthylen-dibromid (Formel I).

Für die Herstellung des Dibromides wurde eine Lösung von 0.9 g 2.2'-Dianthrachinonyl-äthylen in 10 ccm Nitrobenzol mit 1 g Brom eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Gegen Schluß der Reaktion war noch überschüssiges Brom vorhanden. Schon in der Hitze schieden sich schwach gelbgrüne Krystalle aus, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht wurden (0.75 g).

Aus der Nitrobenzolimutterlauge wurden durch Ausfällen mittels Alkohol noch 0.3 g erhalten. Die Gesamtausbeute betrug also 85.7% der Theorie.

0.1737 g Sbst.: 0.1086 g AgBr.

$C_{30}H_{16}O_4Br_2$ (600). Ber. Br 26.67. Gef. Br 26.60.

Das 2.2'-Dianthrachinonyl-äthylen-dibromid schmilzt über 400°, ist in Alkohol, Äther, Benzol, Xylol, Aceton, Ligroin, Eisessig und Pyridin unlöslich. In heißem Nitrobenzol löst es sich schwer mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Substanz mit roter Farbe auf.

Wird der Körper mit Diäthylanilin zum Sieden erhitzt, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute das Anthraflavon zurück.

0.4 g 2.2'-Dianthrachinonyl-äthylen-dibromid wurden mit 12 ccm Diäthylanilin zum Sieden erhitzt. Dabei ging die Substanz mit gelber Farbe in Lösung. Dann färbte sich die Flüssigkeit schwach rötlich, und plötzlich fiel das Anthraflavon in gelben verfilzten Nadeln aus. Es wurde abfiltriert, mit heißem Alkohol gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Anthraflavon war völlig bromfrei. Ausbeute 0.28 g = 95.5% der Theorie.

0.1383 g Sbst.: 0.4138 g CO_2 , 0.0410 g H_2O .

$C_{30}H_{16}O_4$ (440). Ber. C 81.32, H 3.64.

Gef. C 81.62, H 3.87.

symm. 2.2'-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid (Formel V).

Vorstehende Substanz bildet sich durch Erhitzen von ω -Dibrommethyl-anthrachinon.

8 g ω -Dibrommethyl-anthrachinon wurden in einem weiten Reagensrohr, das in einen mit Schwefelsäure gefüllten Kolben tauchte, erhitzt. Bei 225° wurde die ganze Masse flüssig und nahm eine rotbraune Färbung an. Bei 230° begann sich Bromwasserstoffsäure zu entwickeln. Als das in die Masse eintauchende Thermometer 240° anzeigte, war die Reaktion in vollem Gange, es entwickelten sich lebhaft Blasen von Bromwasserstoff und die Masse wurde wieder dickflüssig. Es ist zu empfehlen, Reagensrohr mit Thermometer vorher zu wägen, damit man am Gewichtsverlust feststellen kann, wie weit die Reaktion gediehen ist. Nach etwa 2 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurde erkalten gelassen, und die gelbbraune Krystallmasse im Mörtel zerkleinert. Dieses Rohprodukt schmolz bei 340–345°. Ausbeute: 6.1 g = 96.8% der Theorie.

Zur Entfernung etwa noch unveränderten ω -Dibrommethyl-anthrachinons wurde mit Toluol ausgekocht, warm abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es wurden 3.7 g eines gelben krystallinischen Körpers erhalten, der bei 358–360° schmolz. Zur Analyse wurde er aus Nitrobenzol umkrystallisiert und in Form von gelben bei 360° schmelzenden Nadeln erhalten.

0.1904 g Sbst.: 0.1197 g AgBr. — 0.1945 g Sbst.: 0.4311 g CO₂, 0.0438 g H₂O.

C₃₀H₁₄O₄Br₂ (598). Ber. C 60.20, H 2.34, Br 26.76.

Gef. » 60.32, » 2.50, » 26.75.

Das 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid ist in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Aceton und Eisessig nicht löslich. Heißes Pyridin löst es sehr schwer mit gelblich grüner Farbe. Anilin und Nitrobenzol lösen etwas in der Kälte, leicht in der Wärme mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure wird dunkelrot gefärbt.

Mit Hydrosulfit und Natronlauge gibt der Körper eine rote Küpe, aus der Baumwolle in schmutzig braunroten Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen an der Luft in ein schwaches Gelb übergehen.

2.2-Dianthrachinonyl-acetylen [2.2-Diphthaloyl-tolan] (Formel VI).

Kocht man 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid längere Zeit mit Diäthylanilin, so wird es entbromt unter Bildung vorstehender Substanz.

1.5 g 2.2-Dianthrachinonyl-äthin-dibromid wurden mit 24 ccm Diäthylanilin etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dabei ging die Substanz allmählich mit gelbroter Farbe in Lösung. Beim Abkühlen schied sich der Körper in schönen Blättchen rein ab. Es wurde abfiltriert, mit heißem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Der Körper bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 350–353° schmelzen. Ausbeute: 0.98 g = 89.0% der Theorie. Das Produkt ist rein und sein Schmelzpunkt ändert sich nicht mehr beim Umlösen aus Nitrobenzol oder Diäthylanilin.

0.1094 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0325 g H₂O.

C₃₀H₁₄O₄ (438). Ber. C 82.19, H 3.19.

Gef. » 82.15, » 3.30.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde noch eine andere Darstellungsweise gefunden, die jedoch nicht so gute Ausbeuten lieferte. Kocht man nämlich 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid mit Alkaliphenolat bei Gegenwart überschüssigen Phenols, so erhält man gleichfalls Dianthrachinonyl-acetylen.

In 12.3 g Phenol wurden in der Wärme 0.51 g Kaliumcarbonat gelöst. Dann wurde erkalten gelassen, 1 g Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid hinzugegeben und etwa 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz ging mit hellroter Farbe in Lösung und beim Kochen schieden sich Krystalle von Kaliumbromid ab. Die Schmelze wurde mit Alkohol versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in schwach gefärbten Krystallen abschied. Es wurde filtriert, erst mit heißem Alkohol gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht. (0.5 g = 68.4% der Theorie).

0.1527 g Sbst.: 0.4598 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₃₀H₁₄O₄ (438). Ber. C 82.19, H 3.19.

Gef. » 82.13, » 3.58.

Die Substanz erwies sich in ihren Eigenschaften als völlig identisch mit der nach dem ersten Verfahren erhaltenen. Der Mischschmelzpunkt lag auch bei 350—353°.

Das 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen ist in Alkohol, Äther, Ligroin und Aceton unlöslich. In heißem Eisessig und Toluol ist es sehr schwer, in heißem Pyridin etwas leichter mit schwachgelber Farbe löslich. In Nitrobenzol und Anilin ist es gut löslich, besonders leicht in der Wärme. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot gefärbt. Beim Erwärmen wird diese Lösung heller und braungelb. Beim Verköhlen mit Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe, aus der Baumwolle mißfarbig weinrot angefärbt wird. Beim Verhängen schlägt die Farbe in ein schwaches, etwas grünstichiges Gelb um. Bei der Oxydation, der nach beiden Verfahren gewonnenen Produkte mit Chromsäure, bei Gegenwart von Salpetersäure erhält man 2-Anthrachinon-carbonsäure in quantitativer Ausbeute, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1565 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

C₁₅H₈O₄ (252). Ber. C 71.43, H 3.17.

Gef. » 71.28, » 3.58.

Bei der Bromierung des 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen wird 2.2-Dianthrachinonyl-acetylen-dibromid zurückgebildet.

Charlottenburg, Technische Hochschule, Februar 1913.